

*М.Д. САХНЕНКО*, докт. техн. наук, *М.В. ВЕДЬ*, канд. техн. наук,  
*Т.П. ЯРОШОК*, канд. техн. наук, *О.В. БОГОЯВЛЕНСЬКА*, НТУ“ХПІ”,  
*І.М. ЗІНЬ*, докт. техн. наук,  
*С.А. КОРНІЙ*, канд. техн. наук, ФМІ НАНУ ім. Г.В. Карпенка, м. Львів

## **ЗАКОНОМІРНОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ФОРМУВАННЯ ПОКРИТТІВ СКЛАДНИМИ ОКСИДАМИ НА ПОВЕРХНІ СПЛАВІВ АЛЮМІНІЮ ТА ТИТАНУ**

Наведено результати дослідження процесів формування покриттів складними оксидами на поверхні сплавів алюмінію й титану в режимах мікродугового оксидування. Запропоновано схеми парціальних і спряжених електродних і окислювально-відновних реакцій в об'ємі реакційного шару, перебіг яких приводить до утворення змішаних оксидів легуючих елементів і основної матриці підкладки. Доведено рівномірність розподілу елементів по глибині шару покриття й підтверджена ймовірність синтезу каталітично-активних і/або біологічно-сумісних матеріалів.

The researches results of coatings shaping processes by composite oxides on a aluminium and titanium alloys surface in conditions of microarc oxidizing are reduced. The scheme partial both compartible electrode and red-ox reactions in coating reactionary bulk, the course reduces which one in formation blended oxides of addition agents and oxides of a foot block basic matrix were offer. The equitability of elements on depth of a layer of coating is demonstrated and the probability of catalytic and/or of biological compartible materials synthesis is proved.

**ВСТУП.** Сучасний рівень технологічних процесів потребує створення на поверхні конструкційних матеріалів поліфункціональних покриттів, які поєднують високі механічні властивості, корозійну стійкість та каталітичну активність. Одним з перспективних методів формування таких покриттів є мікродугове оксидування (МДО), яке дозволяє отримувати покриття значної товщини з високою адгезією. До їх складу входять оксиди металу основи у різних фазових модифікаціях та хімічні сполуки, інкорпоровані з електроліту, що надає таким покриттям поліфункціональні властивості. Незважаючи на зацікавленість фахівців різних галузей у МДО-покриттях [1], вимоги, що висуваються до їх властивостей, зумовлюють подальше удосконалення процесів керованого синтезу. За таких обставин дослідження взаємозв'язку між складом електроліту і режимами електролізу, з одного боку, та елементним і фазовим складом МДО-покриттів – з іншого, є актуальним завданням, розв'язання якого необхідно для встановлення закономірностей формування

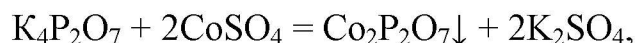
поверхневих шарів заданого хімічного складу з прогнозованими фізико-хімічними властивостями.

**МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ.** МДО-покриття формували при високих напругах у гальваностатичному режимі з графітовим допоміжним електродом при варіювання густини струму в інтервалі 500...2000 А/м<sup>2</sup> на сплавах алюмінію типу Д16 і титану ВТ1-0. До складу електролітів додавали дифосфат лужного металу концентрацією 0,1...1,0 М та сульфат кобальту (0,02...0,2 М) при оксидуванні алюмінію або мангану (0,05...0,1 М) при оксидуванні титану. Поверхню зразків досліджували з використанням скануючого електронного мікроскопу ZEISS EVO 40XVP, фотографії отримували при збільшеннях 100, 500, 1000 та 2000 разів. Для обробки зображень використовували програмне середовище SmartSEM. Хімічний склад поверхні аналізували за допомогою характеристичного рентгенівського спектру, який реєстрували енерго-дисперсійним спектрометром INCA Energy 350. Збудження рентгенівського випромінювання здійснювали опроміненням зразків пучком електронів з енергією 15 кеВ.

**АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ.** За результатами попередніх досліджень було доведено можливість створення на поверхні сплавів алюмінію і титану покриттів змішаними оксидами

$$M(1)_xO_y \cdot M(2)_mO_n \quad \forall M(1) \in \{Al, Ti \dots\}, M(2) \in \{Co, Mn \dots\}$$

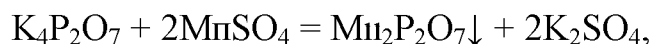
шляхом електрохімічної обробки в режимах мікродугового оксидування [2 – 5]. Включення оксидів  $M(2)_mO_n$  до складу покриттів є наслідком перебігу спряжених хімічних, термо- та електрохімічних реакцій. Розглянемо їх деякі особливості. Електроліти для оксидування алюмінію є істинними розчинами, що містять комплексні аніони складу  $[CoP_2O_7]^{2-}$ , утворені за реакціями:



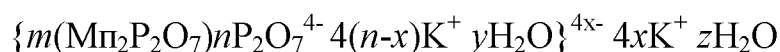
негативний заряд яких обумовлює міграцію в зону реакції та подальшу участь в анодному процесі.

Для оксидування титану використовували розведені розчини, що містили колоїдні системи, які сприяють формуванню оксидних плівок необхідної товщини із заданими властивостями. Утворення колоїдного розчину спосте-

рігали за ефектом Фарадея-Тиндаля. Детальний аналіз складу електролітів виявив, що зародок колоїдної частинки утворюється за реакцією:



причому надлишок дифосфату калію сприяє формуванню міцел:



з негативним зарядом гранул, що також полегшує як транспортування до поверхні анода, так і подальші перетворення в процесі МДО та інкорпорування мангану до складу оксидної плівки. За цих умов відбувається і стабілізація колоїдного розчину внаслідок можливого утворення комплексів на зразок  $[\text{MnP}_2\text{O}_7]^{2-}$ , які також мають негативний заряд і можуть брати участь в анодному процесі. Крім того, іон  $\text{Mn}^{2+}$  може електрохімічно окиснюватись з утворенням  $\text{MnO}_2$ :



Хронограми напруги процесу МДО алюмінію і титану (рис.1) мають класичний характер з трьома характерними ділянками [6].

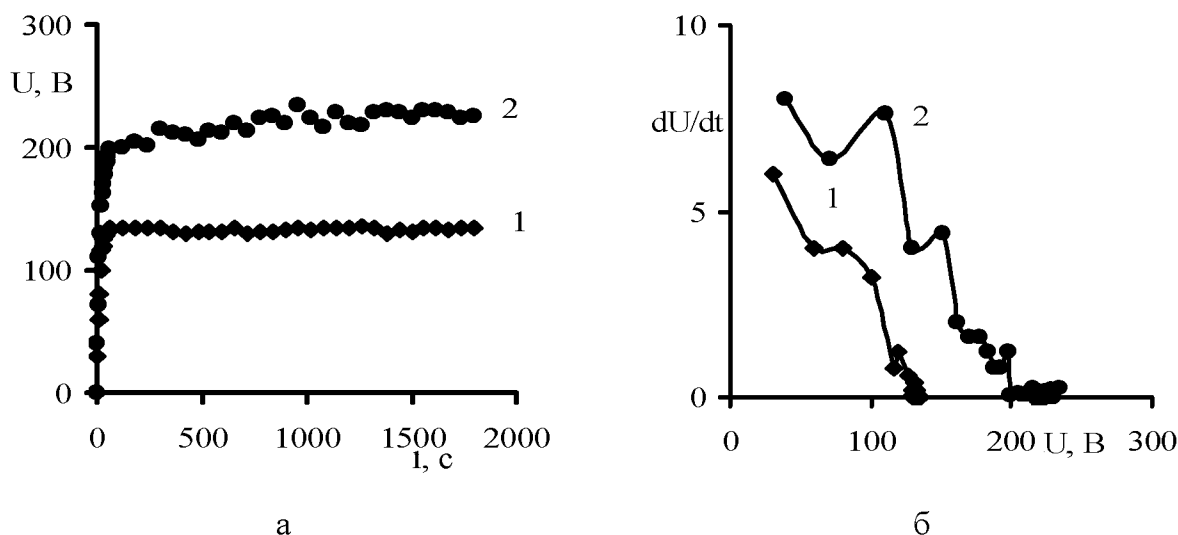


Рис. 1. Хронограми напруги (а) та швидкості її змінення (б) при формуванні МДО покриттів на алюмінії (1) і титані (2)

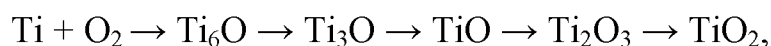
Аналіз  $U(t)$  та  $dU/dt(U)$  залежностей алюмінію (рис.1) свідчить, що в іскровій області мають місце реакції окиснення алюмінію і  $\text{Co}^{2+}$  з утворенням

оксиду алюмінію зі значним електричним опором ( $\rho = 10^{14}$  Ом·см) та оксидів кобальту  $\text{CoO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Однак,  $\text{CoO}_2$  є нестійким, а  $\text{Co}_2\text{O}_3$  навіть за стандартних умов переходить у стабільний змішаний оксид  $\text{Co}_3\text{O}_4$  з питомим опором  $10^4$  Ом·см. Внаслідок цього із збільшенням вмісту кобальту сульфату в електроліті у доіскровій та іскровій областях значення  $U$  та  $dU/dt$  зменшуються порівняно з фоновим дифосфатним електролітом. Поява на означених залежностях помітних осциляцій, амплітуда яких зростає симбатно вмісту сполук кобальту в електроліті, свідчить про нестабільність процесу внаслідок перебігу численних паралельних процесів як у приелектродних шарах електроліту, так і високотемпературних зонах електричних розрядів на поверхні (рис. 2) у відповідності з наведеними в [7] маршрутними графами.

У мікродуговій області напруга стабілізується і зростає із збільшенням концентрації кобальт сульфату, що можна пояснити утворенням  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  з високим питомим опором:  $\text{CoO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CoAl}_2\text{O}_4$  – яркосиніх вкраплень, рівномірно розподілених по поверхні зразків з густиною до  $10^4$  см<sup>-2</sup>.

Крім того, із збільшенням вмісту калію дифосфату в електролітах напруга іскріння і товщина утворюваного оксиду зростають.

Оксидування титану, порівняно з оксидуванням інших вентильних металів (алюмінію, ніобію, танталу), є найскладнішим процесом. Причина цього обумовлена можливістю утворення оксидів титану  $\text{TiO}_x$  різного складу ( $0,75 \leq x < 1,3$ ), а також  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  та  $\text{TiO}_2$ , які різняться структурою, хімічними та фізичними властивостями. Послідовність стадій окиснення титану відбиває схема:



яка враховує імовірність взаємодії за певних умов  $\text{TiO}_2$  з металічним титаном і утворення нижчих оксидів та твердих розчинів. Тому залежності  $U(t)$  і  $dU/dt(U)$  при оксидуванні титану, ідентичні за геометрією до відповідних залежностей алюмінію, однак відрізняються більш значними коливаннями напруги впродовж всього процесу, та зростанням амплітуди коливань симбатно до концентрації манган сульфату. Зменшення швидкості  $dU/dt$  у доіскровій області свідчить (рис.1), що водночас з формуванням оксидного шару на титані відбувається і його розчинення, причому перебіг конкуруючих реакцій зумовлює загальну нестабільність процесу: на залежностях спостерігаються горизонтальні плато і навіть незначне збільшення  $dU/dt$  внаслідок утворення оксидів з різним питомим опором.

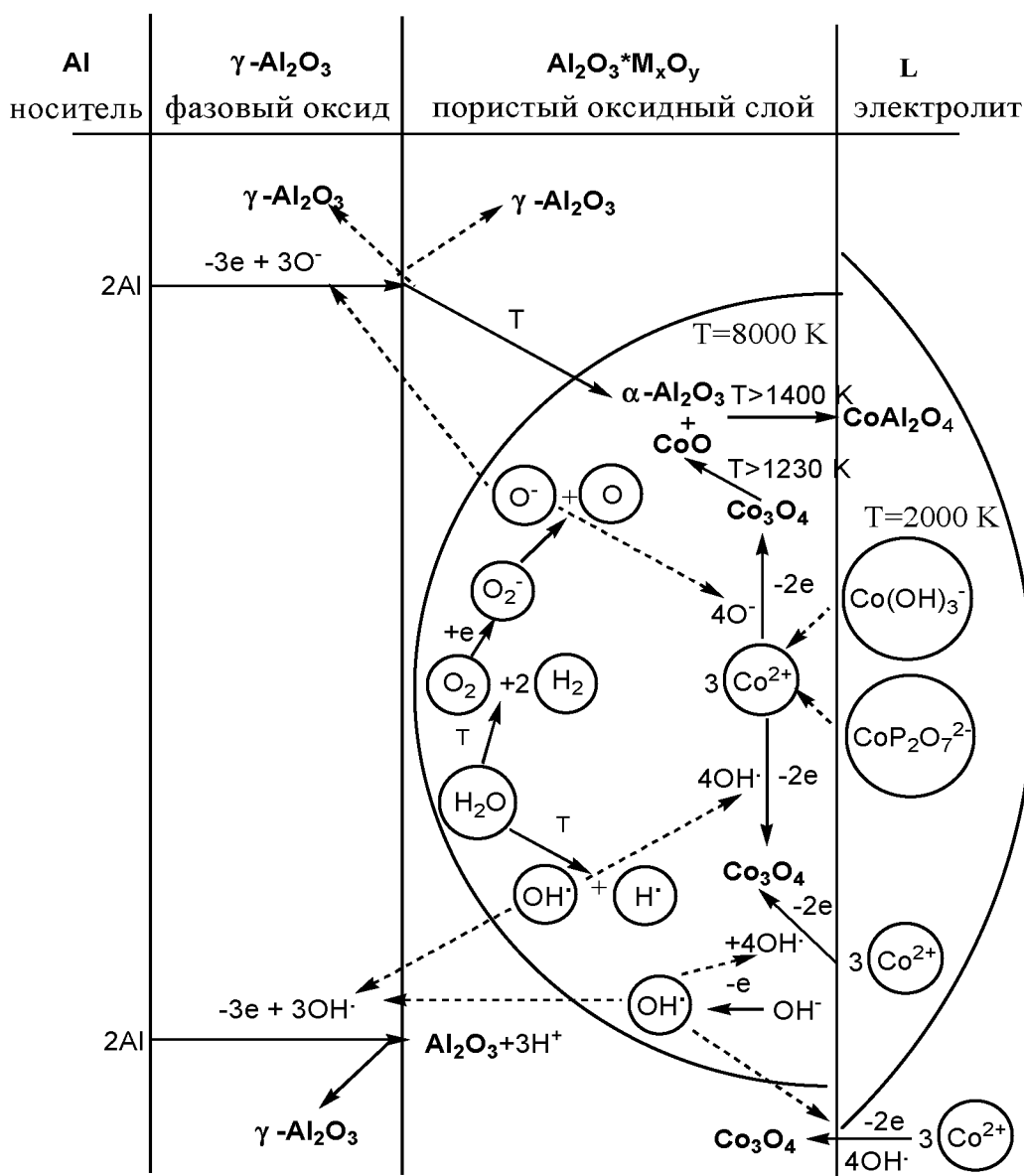


Рис. 2. Схема перетворень при окисдуванні алюмінію в розчинах сульфату кобальту (II) в режимах МДО

Нестабільність похідної  $dU/dt$  в іскровій та мікродуговій областях і навіть зсув її у негативний бік пов'язані з рядом обставин, зокрема:

- зменшенням опору оксиду, що утворюється, внаслідок появи зон іскрового пробою плівки;
- зниженням питомого опору діоксиду титану при зростанні температури у зоні розрядів;
- можливим відновленням діоксиду титану металічним титаном до оксидів з нижчою валентністю, які завдяки напівпровідниковому або металічному характеру також мають більш низький опір;
- утворенням оксидів мангану в зонах електричних розрядів.

Слід також відзначити можливість перебігу конкуруючих процесів в умовах мікродугового оксидування. З одного боку, включення до складу оксидів мангану домішок лужних металів (0,01...0,05 %) приводить до зменшення їх опору на кілька порядків. З іншого боку, з підвищенням температури опір оксидів мангану зростає внаслідок втрати кисню, так при 545 °С спостерігається перехід  $MnO_2$  до  $Mn_2O_3$  та різке зростання опору.

Для алюмінію та титану в доіскровій області в інтервалі напруг 50...280 В наявна горизонтальна ділянка, яка свідчить, що в цій області відбувається формування оксидів постійного складу зі 100 %-вим виходом за струмом. Припущення, що оксиди мають склад  $TiO_2$  та  $Al_2O_3$ , дало змогу розрахувати за законом Фарадея напруженість поля в оксидах, величина якої мала порядок  $10^8$  В/м, що добре узгоджується з літературними даними.

**ВИСНОВКИ.** Аналіз електрохімічних і термохімічних реакцій, що перебігають у доіскровому та МДО режимах в розчинах, які містять сполуки  $Mn(II)$  і  $Co(II)$ , створюють передумови для оптимізації процесів синтезу функціональних оксидних покриттів і діагностики їх властивостей.

Оксидування алюмінію і титану в мікродугових режимах у манган- і кобальтвмісних розчинах сприяє формуванню складних багатокомпонентних і полішарових систем значної товщини ( $> 100$  мкм) з низькою поруватістю, міцно зчеплених з основою. Корозійна стійкість і хімічна інертність покриттів, сформованих в мікродуговому режимі, суттєво зростають за рахунок підвищення товщини і зниження поруватості у порівнянні з оксидами, одержаними при класичному анодуванні. Залучення оксидів мангану і кобальту до основної матриці оксиду алюмінію (титану) забезпечує зниження швидкості корозії за рахунок хімічної стійкості відповідних оксидів у лужному середовищі, а також значно вищого електричного опору сполук кобальту.

**Список літератури:** 1. Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И., Литовченко К.И. Теория и технология анодных процессов при высоких напряжениях. – К.: Наукова думка, 1995. – 198 с. 2. Пат. 4612 Україна, МКИ С 25 D 11/02. Електроліт для нанесення покриття діоксидом мангану на алюміній і його сплави / М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, Т.П. Ярошок, О.В. Богоявленська. – Заявл. 23.06.04; Опубл. 17.01.05; Бюл. № 1. – 3 с. 3. Пат. 9330 Україна, МКИ С 25 D 11/02. Спосіб одержання кобальтвмісних покриттів на алюмінії та його сплавах / М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, Т.П. Ярошок, О.В. Богоявленська. – Заявл. 22.03.05; Опубл. 15.09.05; Бюл. № 9. – 2 с. 4. Ведь М.В., Лисачук Г.В., Богоявленская Е.В., Ярошок Т.П., Сахненко Н.Д. Закономерности формирования микродугового оксидирования систем для экотехнологий // Интегрированные технологии та энергосбережения. – Харків: НТУ «ХПІ», 2006. – № 1. – С. 109 – 114. 5. Ведь М.В., Сахненко Н.Д. Формирование покрытий оксидами марганца и кобальта на сплавах алюминия // Коррозия: материалы, защита. – М.: Наука и технология, 2007, № 10. – С. 36 – 40. 6. Баковец В.В., Поляков О.В., Долговесо-

ва И.П. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов. – Новосибирск: Наука, 1991. – 167 с. 7. Ведь М.В. Особенности формирования марганец- и кобальтсодержащих оксидных покрытий на сплавах алюминия // Вопросы химии и хим. технологии. – Днепропетровск: Украинский государственный химико-технологический университет, 2005. – № 6. – С. 153 – 156.

*Поступила до редколегії 08.04.08*

УДК 621.357.7

**О.Л. СМІРНОВА**, канд. техн. наук;

**Б.І. БАЙРАЧНИЙ**, докт. техн. наук, НТУ “ХПІ”, Харків;

**А.Ю. НІКОНОВ**, канд. мед. наук, ХГМУ, Харків

## **ХЛОРИДНО – СУЛЬФАТНІ ЕЛЕКТРОЛІТИ ДЛЯ ОСАДЖЕННЯ ПОКРИТЬ ЗОЛОТОМ І СПЛАВОМ ЗОЛОТО – МІДЬ**

Робота присвячена розробці неціанідних електролітів для осадження покриттів золотом і його сплавами з міддю на різні метали: срібло, мідь, нікель, кобальтохромовий і нікельхромовий сплави. Пропонується використовувати на практиці нетоксичні кислі хлоридно – сульфатні електроліти золочення, що дозволяють одержувати якісні напівблискучі покриття.

This work is devoted to development of cyanideless electrolytes for covering of different metals: silver, copper, nickel, cobalt – chromium and nickel – chromium alloys with gold and gold – copper alloy plating. It is offered to use in practice nontoxic acid chloride – sulphate gilding electrolytes, which allow receiving qualitative semi-brilliant plating.

**Вступ.** Гальванічні покриття золотом і його сплавами мають велике значення для різних галузей промисловості: ювелірної, годинникової, радіоелектронної і т.д. Крім того, завдяки їх біологічній індиферентності, такі покриття становлять винятковий інтерес для медицини і, зокрема, для ортопедичної стоматології при виготовленні бюгельних зубних протезів.

До наступного часу в діючих технологічних процесах золочення різних виробів перевага віддавалася ціанідним електролітам. З неціанідних електролітів найбільш відомі залізістосиніродисті і солянокислі електроліти, які менш шкідливі, чим ціанідні, але за якістю одержуваних покриттів значно їм уступають. Електроліти золочення, що містять у своєму складі деякі органічні речовини, теж мають недоліки: токсичність, дефіцитність. Тому розробка і